

(54) PRODUCTION OF PIGMENT COMPOSITION

- (11) Kokai No. 53-81529 (43) 7.19.1978 (19) JP
 (21) Appl. No. 51-158433 (22) 12.28.1976
 (71) ADEKA ARGUS KAGAKU K.K.
 (72) TOUHACHIROU ENOMORI(1)
 (52) JPC: 24(1)A4;23A1;26(3)A103
 (51) Int. Cl². C09C3/10, C08F2/44, C09B67/00

PURPOSE: A polymerizable compound containing epoxy groups is in-situ polymerized on the surface of a pigment, thereby said pigment composition having good dispersing property, resistance to heat, whethat and chemicals is obtained.

CONSTITUTION: To 100 parts by wt. of an inorganic pigment containing at least one metal selected from Cd, Pb, and Sb, an organic pigment such as azo or quinacridone pigment, or a metal powder pigment such as bronze or copper powder, are added 1 - 200 parts of a compound having a polymerizable double bond and at least one epoxy group, such as epoxidized polybutadiene or glycidyl methacrylate and the in-situ polymerization is conducted in the presence of at least one polymerization initiator selected from organic peroxides and azonitriles in an solvent such as xylene or mineral spirit at a temperature of 60 - 200°C.

(54) RESIN COMPOSITION FOR COATING METAL

- (11) Kokai No. 53-81530 (43) 7.19.1978 (19) JP
 (21) Appl. No. 51-138402 (22) 11.19.1976
 (71) TORAY K.K. (72) KENJI YABE(3)
 (52) JPC: 24(3)B815;25(1)D32
 (51) Int. Cl². C09D3/66, C08L67/02 (C08L67/02, C08L57/04)

JP 60-52179

PURPOSE: A resing composition for coating metal having good adhesion to metals, moladability and anticorrosive property, which is composed of a specific polyethylene terephthalate resin, a polybutylene terephthalate resin and an ionomer.

CONSTITUTION: To (A) 20 - 70 wt.% of a polyethylene terephthalate resin in which the acid component consists of 75 - 100 mole % of terephthalic acid, and the rest of aromatic or aliphatic dicarboxylic acids such as isophthalic or sebacic acid, are incorporated (B) 0 - 60 wt.% of a polybutylene terephthalate resin in which the acid component consists of 60 - 100 mole % of terephthalic acid and the rest of dicarboxylic acids, such as isophthalic or sebacic acid c and (C) 10 - 30 wt.% of an ionomer containing 1 - 20 mole % of carboxyl group before neutralization and having a neutralization degree of the carboxyl group of 15 - 100%.

(54) PRODUCTION OF RESIN COMPOSITION FOR HOT MELT COATING

- (11) Kokai No. 53-81531 (43) 7.19.1978 (19) JP
 (21) Appl. No. 51-158255 (22) 12.28.1976
 (71) SHOWA DENSEN DENRAN K.K.
 (72) ETSUO HOSOKAWA(3)
 (52) JPC: 24(3)B816;24(3)C0;24(3)C5;26(5)E131.1
 (51) Int. Cl². C09D3/49, C08G73/16, C09D5/25 // C09D5/00

PURPOSE: The reaction of a polyamine and a 3 or more polycarboxylic acid on a polyester precondensate produces title resin composition having good heat resistance and good electfical and mechanical properties and giving the prescribed thickness of coating films by less repetition of coating and baking.

CONSTITUTION: (A) a polyester precondensate having a melt viscosity of less than 50 poise at 100°C is reacted with (B) a polyamine containing a diamine and (C) the about same equivalent amount of a 3 or more polycarboxylic acid or its derivative as the polyamine. The polyester used is, e.g., preferably a precondensate between a dicarboxylic acid or its lower alkyl ester, a glycol and a trihydric alcohol. The polyamine is, e.g., 4, 4'-diaminodiphenylmethane or 3,3'-diaminodiphenylsulfone.

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭60-52179

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 昭和60年(1985)11月18日

C 09 D 3/66
C 08 L 67/02
C 09 D 3/766516-4J
8118-4J
6516-4J

発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 金属缶用樹脂組成物

審 判 昭55-5502

⑯ 特 願 昭51-138402

⑰ 公開 昭53-81530

⑱ 出 願 昭51(1976)11月19日

⑲ 昭53(1978)7月19日

⑳ 発 明 者 矢 部 健 次 大津市園山一丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
 ㉑ 発 明 者 朝 倉 正 芳 大津市園山一丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
 ㉒ 発 明 者 曾 田 敦 彦 大津市園山一丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
 ㉓ 発 明 者 岡 阪 秀 真 名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

㉔ 出 願 人 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

㉕ 出 願 人 東洋製罐株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号

㉖ 代 理 人 弁理士 中 村 至

審判の合議体 審判長 米 倉 章 審判官 青 木 道 芳 審判官 伊 藤 明

㉗ 参 考 文 献 特開 昭49-98433 (JP, A) 特開 昭51-20253 (JP, A)

特公 昭49-48458 (JP, B1)

1

2

⑳ 特許請求の範囲

1 ジカルボン酸成分の75モル%以上がテレフタル酸であるポリエチレンテレフタレート系樹脂20~70wt%、及びジカルボン酸成分の60モル%以上がテレフタル酸であるポリブチレンテレフタレート系樹脂0~60wt%およびアイオノマー10~30wt%からなる金属缶用樹脂組成物。

発明の詳細な説明

本発明は金属との接着性、成形加工性、防錆性に優れた缶樹脂組成物に関するものである。

金属被覆用樹脂としては、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル、アルキッド樹脂、フェノール樹脂などの熱硬化性樹脂や、ポリエステル、ポリエステルエーテル、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリ塩化ビニールで代表される熱可塑性樹脂が知られている。これら樹脂の中でも、ポリエステルが接着力、耐熱性、柔軟性の点で他の樹脂よりも優れた点が多いのでポリエステル樹脂およびそれらの組成物に関する提案が多くなされている。その例を挙げるならば、(A)ポリブチレンテレフタレート共重合体、(B)ポリエチレンテレフタレート共重合体、(C)(A)または(B)のようなポリエステルにエ

チレン・酢酸ビニル共重合体および/またはエポキシ化合物を添加する樹脂組成物、(D)ポリエチレンやポリプロピレンにアクリル酸、無水マレイン酸などの重合体カルボン酸化合物をグラフト重合した変性ポリオレフィンを(A)に配合した樹脂組成物、(E)、(A)にアイオノマーを配合した樹脂組成物、などが知られている。

従来これらの樹脂および樹脂組成物は、アルミ、鉄、銅などの金属に接着剤あるいはプライマーコートなしに直接被覆して用いることが提案されているが、実際の使用に当っては次のような欠点がある。

- (1) 金属と接着力が不十分であり、接着力を上げようとすれば、樹脂の融点または軟化点が低下し、柔軟性、粘着性を帯びるため、接着剤としては使用可能であるが、被覆材料としては使用できない。前記(A)および(B)がこの傾向が強い。
- (2) 金属との接着力が平板では実用範囲内であつても、折曲げたり、絞り加工、製缶加工を行なうと、接着力が不足して、金属から剝離してくる。(C)、(D)がこの傾向にある。
- (3) 接着力と引裂きやすさがバランスしていない

ので、缶蓋のイーザーオープン性が悪い。(C)がこの傾向にある。

- (4) 耐熱性がないため、製缶加工後熱水処理やレトルト処理を行なうと金属から剥離したり、軟化して表面状態が悪くなる。(C)、(D)、(E)などがこの傾向が強い。

- (5) バリヤ性が不足するために、水や薬品類が樹脂被膜を透過し、金属面に達して錆びる。このため、普通は金属表面に防錆処理を行なった後、樹脂を被覆する方法が取られている。

- (6) (C)のような(ポリエステル+ポリオレフィン+エポキシ化合物)の組合せでは、エポキシ化合物が存在するため、組成物をフィルム状に溶融押出する時の熱によつてエポキシ化合物が変性されゲルが生成するので、ゲルが多数存在したフィルムしか得られない。また数時間以上も押出を続けると、ゲルの発生が増大し遂には押出できなくなる。従つて製膜またはラミネートと云う観点から見れば実用性がない。また得られたフィルムを使つて金属被覆を行なった場合には、ゲルのためにフィルムにピンホールができやすいこと、被覆板を裁断、打抜きを行なう時に刃が損傷したり、製缶加工した缶はゲルのために錆やすいという欠点がある。

そこでこれらの欠点を解決すべく検討を行なった結果、特定のポリエステルにアイオノマーをブレンドしたものであればこれら欠点をすべて解決されることがわかり、本発明に到達した。すなわち、ジカルボン酸成分の75モル%以上がテレフタル酸であるポリエチレンテレフタレート系樹脂20~70wt%、ジカルボン酸成分の60モル%以上がテレフタル酸であるポリブチレンテレフタレート系樹脂0~60wt%およびアイオノマー10~30wt%からなる缶用樹脂組成物である。本発明による樹脂組成物を金属に被覆して用いた場合、金属との接着力が良好であり、被覆表面が硬くて、滑り性、耐スクラッチ性がある。また被覆金属板を何枚も積重ねて保管しても、被覆面がブロッキングを起こすこともない。成形加工性が良好であり、打ちぬき加工でも、被覆面の切断面がきれいに金属面にそろふ。また製缶加工性がよく被覆層が剥離することがない。バリヤ性があるので防錆性が良好で、製缶して缶詰を作つても、加熱、レトルト殺菌に耐え、金属面が錆ることがない。さら

に、ジュースなどの飲料缶の蓋に小さなタブを設けてそのタブを引張ると切込みの入った部分が切り取られて飲み口が形成されるイーザーオープン式の蓋では、その飲み口部内面の樹脂が切込み線にそつてきれいに切り取ることができるといういわゆるイーザーオープン性が良好である。

また本発明の組成物は、フィルムにする際の製膜性が良く、溶融押出した時にフィルムエッジの成形性が良く、厚みムラが少ないフィルムが得られる。また一般にポリエステルにポリオレフィンをブレンドすると相溶性がないために、非常に裂けやすいフィルムしかできないが、本発明の組成物ではかかる欠点が改善される。

本発明による樹脂組成物は樹脂の組合せ、および所定の配合比がキーポイントであり、これ以外では本発明に係る効果は発揮されない。例えば、本発明と類似した提案として、ポリブチレンテレフタレート共重合体にアイオノマーを3~40wt%混合する組成物があるが、この組成物には次の欠点がある。(1) 製膜したフィルムが裂けやすいので、金属にラミネートする作業がやりにくい。(2) 接着力が不足するので、被覆鋼板を絞り加工を行なうと、被膜が剥離する。(3) 耐熱性が不足し、レトルト処理に耐えられない。

本発明に使用するポリエチレンテレフタレート系樹脂はジカルボン酸成分の75~100モル%（好ましくは80~100モル%）がテレフタル酸であることが必須である。テレフタル酸の残部のジカルボン酸としてはイソフタル酸、セバシン酸、アジピン酸、アゼライン酸などの芳香族および脂肪族ジカルボン酸が0~25モル%、好ましくは0~20モル%が使用される。特にイソフタル酸5~15モル%のものが接着力、製缶加工性のバランスのとれている点で好ましい。ジオール成分としてはエチレングリコールを用いるが、他のジオール、例えば、ジエチレングリコール、ブタンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 6-ヘキサジオールなどをポリエチレンテレフタレート系樹脂の特性を損わない範囲内（好ましくは0~20モル%）で共重合したものをすることもできる。これらポリエチレンテレフタレート系樹脂の具体例としてはポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンテレフタレート・イソフタレート(PET/I)、ポリエチレンテレフタレ

ート・セバケート (PET/S)、ポリエチレンテレフタレート・アジペート (PET/A) などを挙げるができる。テレフタル酸が75モル%未満の場合は組成物が柔らかくなるため、被覆鋼板の製缶加工性が低下する。また組成物を熔融押出しに際して乾燥する場合に、チップ同志の融着が起こる。

ポリエチレンテレフタレート系樹脂の配合比は20~70wt%、好ましくは25~50wt%である。この場合樹脂の配合比の具体例を上げれば、(1) PET/I、(2) PET/A あるいは PET/S、(3) PET、(1), (2), (3) に於ては20~70wt%、好ましくは25~50wt%、(4) PET (1~50wt%、好ましくは10~40wt%) + PET/I (10~50wt%、好ましくは20~40wt%、(5) PET (1~50wt%、好ましくは10~40wt%) + PET/A あるいは PET/S (10~50wt%、好ましくは20~40wt% などが挙げられる。特に(3), (4), (5)を用いる組合せがバリア性、防錆性の点で優れている。ポリエチレンテレフタレート系樹脂としてPETのみを20

使用する場合、70wt%を越えると、製缶した後、レトルト処理を行なうと接着力が不足するため、フィルムの剝離が生じる。

ポリエチレンテレフタレート系樹脂の配合比が20wt%未満では組成物をフィルムにした場合に25

フィルムの腰がなく、巻締りが起こりやすいため、金属板にラミネートする作業性が悪くなるし、製缶加工性が低下し、レトルト処理を行なうと缶表面からフィルムが剝離してしまう。またバリア性が低いので、缶詰にした場合、錆やすい。一方、PET以外のポリエチレンテレフタレート系樹脂が70wt%を越える場合は製缶加工性が低下すると共に、接着力が低下する為にレトルト処理後にフィルムが剝離しやすくなる。しかし剝離の程度はPETの場合よりも小さい。

本発明に使用するポリブチレンテレフタレート系樹脂はジカルボン酸成分の60~100モル%、好ましくは65~100モル%がテレフタル酸である。テレフタル酸の残部のジカルボン酸としてはイソフタル酸、セバシン酸、アジピン酸、アゼライン酸などのジカルボン酸が0~40モル%、好ましくは0~35モル%使用される。特にイソフタル酸10~35モル%のものが、柔軟性、接着力と製膜性の点で好ましい。ジオール成分としては1, 4-ブ

タンジオールを用いるが、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 6-ヘキサジオールなどの他のジオール成分をポリブチレンテレフタレート系樹脂の特性を損わない範囲内(好ましくは0~20モル%)で共重合したものを使うこともできる。これらポリブチレンテレフタレート系樹脂の具体例としてはポリブチレンテレフタレート (PBT)、ポリブチレンテレフタレート・イソフタレート (PBT/I)、ポリブチレンテレフタレート・セバケート (PBT/S)、ポリブチレンテレフタレート・アジペート (PBT/A)、ポリブチレン・エチレンテレフタレート、ポリブチレン・エチレン・テレフタレート・イソフタレートなどが挙げられる。

テレフタル酸が60モル%未満の場合には、樹脂が低融点となるため、樹脂を乾燥する際に、チップの融着が起こり、熔融押出時のトラブルとなる。また組成物が柔らかくなるため、製膜したフィルムをロール状で保管しておく、巻締りが激しくなり平面性が著しく損われる。また金属に被覆したラミネート板を積重ねておくとブロッキングを起こすという欠点が生じる。

ポリブチレンテレフタレート系樹脂の配合比は0~60wt%、好ましくは20~55wt%である。

ポリブチレンテレフタレート系樹脂の配合例を挙げれば、(1) PBT/I、(2) PBT/A あるいは PBT/S、前記(1), (2)の配合比は0~60wt%、好ましくは20~55wt%、(3) PBT 1~30wt%、好ましくは10~20wt%、(4) PBT (1~30wt%、好ましくは10~20wt%) + PBT/I (0~60wt%、好ましくは10~50wt%)、(5) PBT (1~30wt%、好ましくは10~20wt%) + PBT/A あるいは PBT/S (0~60wt%、好ましくは10~50wt%) などが挙げられる。特に(1), (2)の組合せが組成物の柔軟性、接着性の点で好ましい。上記PBTの配合比を30wt%以下に限定したのは、30wt%を越えると接着力の低下が大きく、レトルト処理によりフィルムが缶から剝離してしまうためである。

PBT以外のポリブチレンテレフタレート系樹脂の配合は0~20wt%未満の範囲では製缶加工性が良好であり、20wt%以上になると、接着力が更に向上し、高温レトルト処理を行なっても缶

からフィルムが剥離することもない。一方、60wt%を越える場合はフィルムの巻締りが激しく、平面性が損われ、金属にラミネートする際にシワが入ってしまう。またラミネート金属板のプロツキングが問題となる。

本発明で云うアイオノマーとは α -オレフィンと1~2価の金属イオンを含む α 、 β -不飽和カルボン酸のイオン性塩との共重合体である。具体例を挙げればエチレンとアクリル酸、メタクリル酸などの α 、 β -不飽和カルボン酸との共重合体あるいはエチレンとマレイン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸との共重合体のカルボキシル基の一部または全部がナトリウム、カリウム、リチウム、亜鉛、マグネシウム、カルシウムなどの1~2価の金属で中和された重合体である。

金属としては亜鉛が、組成物のフィルムの滑り性、耐スクラッチ性およびバリヤ性の点で特に好ましい。

金属で中和する前のアイオノマー中のカルボキシル基を持つ共重合成分の含有量は1~20モル%、好ましくは2~15モル%である。カルボキシル基の中和度は15~100%であるが、組成物の熔融押出性から好ましくは20~80%、更に好ましくは30~70%である。これらアイオノマーの代表例としてはエチレンとアクリル酸、またはメタクリル酸の共重合体（カルボキシル基を持つ共重合成分2~15モル%）でナトリウム、亜鉛などの金属でカルボキシル基の30~70%が中和されたものを挙げるができる。カルボキシル基を持つ共重合成分の含有量および中和度は組成物の製膜性および柔軟性、防錆性に深く関係するものである。カルボキシル基を持つ共重合成分の含有量が1モル%未満では柔軟性、防錆性が劣り、20モル%を越える場合には耐熱性および製膜性が劣る。中和度が15%未満では防錆性が劣る。また中和度が80%以上になっても防錆性については何ら問題にはならないが、組成物の熔融押出温度を高目にする必要がある。従つて実質的な障害は少ないが、押出温度が狭くなる方向にある。

これらアイオノマーは商品名“サーリン”（デュボン社製）として市販されているものを使用することができる。アイオノマーの配合比は10~30wt%、好ましくは15~25wt%である。10wt%未満の場合はバリヤ性が低下するので、ラミネー

ト鋼板を製缶して缶詰を作つた時に、鋼板が錆やすいと云う欠点を持っている。一方、30wt%を越える場合は、組成物の樹脂の分散状態が不安定となり非常に裂けやすいフィルムとなる。従つて、金属にラミネートする時にフィルム切れを起こすので作業性が悪くなる。また組成物が柔らかくプロツキングを起こすというトラブルもあるし、耐熱性に問題が生じ、缶詰のレトルト殺菌温度に耐えられなくなる。

本発明の樹脂組成物を得る方法については特に制限はなく、例えば、ペレット状あるいは粉末状の樹脂同志をミキサーなどでブレンドし、しかる後に押出機を用いて熔融混合する方法が普通である。

本発明の樹脂組成物には必要に応じて酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、粘度調節剤、可塑剤、核剤、無機微粒子、有機滑剤、顔料などの添加剤を分散・配合することができる。上記、無機微粒子としては二酸化ケイ素、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタンなどの微粒子並びにアルミニウム、亜鉛などの金属微粒子が好ましく使用される。また上記添加剤と同様な目的で公知の樹脂を組成物全量に対して20wt%を越えない範囲内で添加することもできる。

本発明の樹脂組成物で被覆する金属とは、リン酸処理鋼板、クロム酸処理鋼板などの各種化学処理鋼板、あるいは軽度の処理を行つた電解クロム酸処理鋼板、表面処理をしていない素鋼板、錫、亜鉛などのメッキ鋼板、アルミ、銅などがあげられる。特に鋼板の被覆に優れている。金属の形状は板状、線状、塊状のいずれでもよく、板状の金属に被覆後、製缶などの成形加工用に本発明品は特に優れている。

また被覆方法についても特に制限はなく、例えば板状の金属を被覆する場合には樹脂組成物を希望の厚さのフィルムに製膜し、フィルム、金属のいずれか一方または両方を加熱して熱圧着する方法、樹脂組成物を押出機に供給して、金属面に直接熔融押出ラミネートする方法、通常の電線被覆方法などがある。また必要とあらば金属にアンカーコートをした面に本発明の被覆層を設けることもできる。

金属に被覆した樹脂組成物の層は、その目的、

使用方法によつて異なるが、一般には $1\mu\sim 5\text{mm}$ の範囲内である。製缶用途の場合には $10\sim 100\mu$ 、好ましくは $20\sim 80\mu$ が性能上要求される。

また本発明の樹脂組成物は金属被覆材として缶、容器、板などの形状で用いられるばかりでなく、ヒートシール力を生かしてアルミ箔に被覆後、フレキシブルパウチなどの包装材料にも使用できる。

本発明に於ける物性測定方法および評価方法は次の通りである。

(1) 巻締り性

3インチ紙管に長さ100m巻取り 40°C のオープン中1週間放置し、巻締りの程度を観察する。○：巻締りなく、巻姿良好、△：やや巻締る、×：巻締りが激しく巻姿が悪い。

(2) マサツ係数

幅75mm×長さ100mmの試験片を 20°C 、65%RHに24hr放置し、フィルムの表裏を重ね合せ荷重200gで測定する。

(3) ブロッキング

2枚のフィルムを $3\text{cm}\times 4\text{cm}$ にわたつて重ね合せ、500gの荷重をかけて、 40°C 、84%RH中24時間放置後、測定する。値が $0.5\text{kg}/\text{mm}^2$ 以下であれば、実用上、ラミネート鋼板のブロッキングは起こらない。

(4) 製缶加工性

トリクロロエチレンで脱脂した板厚 0.17mm の鋼板と被覆フィルムとを重ね合せ 150°C でロールプレスでラミネートし仮接着を行なう。次いで 260°C のオープン中で90秒加熱して本接着を行ない。水冷して両面被覆鋼板を得る。この被覆鋼板を直径 112mm に打ちぬき、絞り加工（絞り比2.1）を行つて、直径 53mm 、高さ 40mm の缶を作る。製缶加工性の評価方法は○：鋼板にしわなどの欠点がなく、フィルムの剥離が全く見られない。△：缶上部に若干しわが入るが、フィルムの剥離は見られない。×：缶上部にしわが多数入り、フィルムの剥離が見られる。

(5) レトルト処理および防錆性テスト

製缶した缶にまぐろ醤油味付、まぐろ塩味付、3%食塩水を充填し、缶全体を耐圧ガラス容器に入れて 120°C 、90分間レトルト処理する。処理後、缶を内容物を取り出し、フィルムの接着力および発錆の程度を調べる。

接着力 ○：フィルムの剥離が全く見られない。△：缶上部に若干の剥離が見られる。×：缶の一部または全体に剥離が見られる。

発錆性 ○：発錆が全く見られないもの。△：ピンホール状または部分的にフィルムの剥離を伴つた錆が見られる。×：錆が発生するもの、多くの場合フィルムの剥離を伴う。

製蓋製 ○：缶蓋にイーザーオープンのための切り込み線を入れたときに、缶蓋裏面の樹脂に亀裂や白化が生じない。×：樹脂に亀裂や白化が生じる。

イーザーオープン性 ○：切込み線にそつて缶蓋裏面の樹脂がきれいに切断される。×：切込み線にそつて樹脂がきれいに切れず、切口に樹脂のヒゲ状物が形成される。

実施例 1

25°C 、0-クロロフェノール中で測定した固有粘度0.80のPET/I（テレフタル酸/イソフタル酸のモル比85/15）、固有粘度1.20のPBT/I（テレフタル酸/イソフタル酸のモル比65/35）およびアイオノマーとして“サーリン”（タイプ1796、メルトインデックス $0.7\text{g}/10\text{min}$ 、Znタイプ）を表1の配合比で混合し、口径 40mm φのペレタイザーで 270°C でペレット化した。次いで 270°C の口径 40mm φの押出機に供給し、Tダイから熔融押し出し、厚さ 50μ の未延伸フィルムを作つた。この時のキャスト温度は 50°C であつた。得られたフィルムを厚さ 0.17mm の素鋼板にラミネートし、製缶加工を行なつた。缶に3%食塩水を入れレトルト処理を行ない接着力、発錆性のテストを行なつた。本発明によるフィルムNo.1～3はヤング率も高くフィルムの膜が高く、滑性も優れており、ラミネート作業性が良好であつた。製缶加工性、耐スクラッチ性も良く、フィルム表面に加工中のすり傷が入ることもなく良好であつた。レトルト処理に於ても缶は剥離も起こらず何ら異常が認められなかつた。一方、ポリエチレンテレフタレートコポリマを欠くNo.4、またはPBT/Iの多いNo.5はヤング率が低く、滑性も劣つており、フィルムの巻締りが激しく、かつラミネート作業性が悪かつた。また製缶した缶上部にしわ、すり傷が入り、レトルト処理に耐えられなかつた。配合比が適正でないNo.6はラミネート作業性は優れているが、接着力が不足するためにレトルト処理後剥

離を生じ満足な缶を作ることができなかった。

* 固有粘度0.62のPET、固有粘度0.85の

実施例 2

*

表 1

サンプル No.	配合比 (wt%)			ヤング率 kg/mm ²		マサツ係数 静/動	ブロッ キング kg/12cm ²	製 缶 加工性	レトルト*1 処 理 後	
	PET/I	PBT/I	“サーリン”	MD	TD				接着力	発錆部
1	20	60	20	105	100	0.68/0.60	0.4	○	○	○
2	40	40	20	130	128	0.57/0.52	0.3	○	○	○
3	60	40	20	145	140	0.51/0.48	0.3	○	○	○
<比較例>										
4	0	80	20	43	40	滑らない	3.8	△~×	△	×
5	10	70	20	70	67	1.03/1.00	0.7	△	△	△
6	75	5	20	150	145	0.51/0.46	0.2	○~△	×	×

* 1 : 3 % 食塩水

PET/I (テレフタル酸/イソフタル酸のモル比85/15) と固有粘度1.00のPBT/I (テレフタル酸/イソフタル酸70/30) および“サーリン”(実施例1で使用したもの)を使用し、表2の配合比の組成物を280°Cで熔融押出し、厚さ40μの未延伸フィルムを作った。No.7~10はフィルムの腰もあり、滑性、スクラッチ性も良好であった。No.11は“サーリン”の添加量が多いためにフィルムが柔らかく、そのうえ非常に縦裂けしやすいフ

た。実施例1と同様に素鋼板にラミネートを行ない、缶を作り、まぐろ塩味付を使つてレトルト処理テストを行なった。本発明のNo.7~9はすり傷もなく良好な製缶性、レトルト処理結果を得た。一方、No.10は缶上部のフィルムが剥離し、発錆していた。特に充填部分の錆が激しかった。No.11はフィルムが裂けやすいので製缶時にフィルム破れを起こし、満足な缶を作ることができなかった。またレトルト処理時の耐熱性に難点があり、接着力が不足し、発錆が激

表 2

サンプル No.	配合比 (wt%)				ヤング率		ブロッ キング kg/12cm ²	製 缶 加工性	レトルト処理後*2	
	PET	PET/I	PBT/I	“サーリン”	MD	TD			接着力	発錆性
7	10	40	40	10	142	140	0.2	○	○	○
8	10	30	40	20	137	135	0.3	○	○	○
9	10	20	40	30	115	110	0.4	○	○	○
<比較例>										
10	10	45	40	5	145	140	0.2	○	△	×
11	10	10	40	40	85	81	2.3	×	×	×

* まぐろ塩味付

しかつた。

実施例 3

共重合モル比を変更したPET/I, PBT/I 各35wt%、PET (実施例2で使用のもの) 10wt%、 “サーリン” (タイプ1707、メルトインデック

ス0.9g/10min、Naタイプ) 20wt%から表3の組成物を作った。各組成物を280°Cで押出し、厚さ50μの未延伸フィルムを製膜した。本発明の12, 13は巻締りもなく、フィルムの腰も強くブロッキングも問題なく、すり傷もないきれいな缶を

作ることができた。まぐろ醤油味付によるレトルト処理テストに於ても、接着力、防錆性共に良好であつた。

一方、No.14, 15は使用したPET/I または PBT/I のイソフタル酸の共重合量が多いため*5

*に、組成物のポリマ乾燥(100℃)でペレット同志が融着し、しかも長時間乾燥を必要とするばかりでなく、押出機のスクリュのかみ込みが正常でないため、製膜性が悪かつた。またフィルムの巻締りが激しく、放置しておくとも平面性が悪くな

表 3

サンプル No.	PET/I*3 モル比	PBT/I*4 モル比	巻締り性	ブロッキング kg/12cm ²	製 缶 加工性	レトルト処理後*5	
						接着力	発錆性
12	90/10	65/35	○	0.1	○	○	○
13	85/15	90/10	○	0.3	○	○	○
<比較例>							
14	70/30	65/35	×	1.3	△~×	×	×
15	85/15	55/45	×	2.0	×	×	×

*3 固有粘度 No.12 0.69, No.13, 15 0.80, No.14 0.83

*4 " No.12, 14 1.20, No.13 0.95, No.15 1.15

*5 まぐろ醤油味付

り、生鋼板にラミネートするとしわが入りやすい。また缶を作る時に缶上部のフィルムが鋼板より若干伸びて、部分的に剥離した。レトルト処理により、接着力、防錆性共に不満足であつた。

実施例 4

実施例2で使用したPET, PEH/I、および実施例1で使用したPBT/I、“サーリン”と

PBT(固有粘度0.90)を使つて、実施例1と同様

にして厚さ30μの未延伸フィルムを作つた。No.16~21のフィルムはいずれも腰が強く、滑性も良好*

*である。次いで実施例と同様にして260℃で、厚さ0.25mmのクロム酸処理鋼にラミネートして、製缶を行なつた。No.16~20は良好な製缶性、レトルト処理テスト結果を得た。一方、No.21は平板では鋼板に接着していたが製缶工程でフィルムが大部分剥離し、レトルト処理により完全に剥離してしまつた。

実施例 5

PET(実施例2で使用したもの)10wt%、PET/A(テレフタル酸/アジピン酸のモル比

表 4

フィルム No.	配 合 比 *6				ヤング率		マサツ係数 静/動	製 缶 加工性	レトルト処理後*7	
	PET	PET/I	PBT	PBT/I	MD	TD			接着力	発錆性
16	0	50	0	30	140	140	0.50/0.48	○	○	○
17	20	30	0	30	150	148	0.39/0.30	○	○	○
18	0	30	0	50	113	109	0.55/0.50	○	○	○
19	0	30	10	40	120	120	0.41/0.35	○	○	○
20	0	30	20	30	145	140	0.32/0.30	○	○	○
<比較例>										
21	80	0	0	0	155	150	0.40/0.35	×	×	×

*6 “サーリン”20wt%

*7 まぐろ醤油味付

87/13、固有粘度0.81)30wt%、PBT/I(実施例1で使用したもの)40wt%、“サーリン”

15

16

(実施例1で使用したもの) 20wt%を配合し、280°Cで熔融押出し、厚さ50 μ の未延伸フィルム(No.22)を作った。次いで実施例1と同様に生鋼*

*板にラミネートした。表5の結果からも明らかな様にフィルム物性、製缶性、レトルト処理テスト共に良好であつた。

表 5

フィルム No.	ヤング率		マサツ係数 静/動	ブロッキング kg/12cm	製缶性	レトルト処理*8	
	MD	TD				接着力	発錆性
22	130	126	0.52/0.49	0.4	○	○	○
23	120	115	0.55/0.51	0.4	○	○	○

実施例 6

PET/I, PBT/I (実施例1で使用したもの) 各30wt%、"サーリン" (実施例1で使用したもの) 20wt%、PBT/S (テレフタル酸/セバシン酸のモル比90/10) 20wt%から成る組成物を270°Cで熔融押出し、厚さ50 μ の未延伸フィルム(No.23)を作り、実施例1と同様に生鋼板にラミネートした。表5の結果が示すようにフィルム物性、製缶性、レトルト処理テスト共に良好であつた。

実施例 7

固有粘度0.69のPET、同1.2のPBT、同0.75のPET/I (テレフタル酸/イソフタル酸90/10)、同0.90のPBT/I (テレフタル酸イソフタル酸65/35)、"サーリン" (タイプ1652、メルトインデックス5.0g/10min、Znタイプ) を組合せて表6に示した組成物を作り、280°Cで熔融押出して厚さ0.17mmの素鋼板を厚さ50 μ のフィルムで被覆した。一方フィルム物性を測定するために、キャストドラム上で60°Cで未延伸フィルムをキャストした。No.24~27のフィルムはフィルムの

10 腰、滑り性は良好であつた。被覆鋼板を製缶したところ、No.24, 25は欠点のない缶ができたが、No.26, 27は缶上部にシワが入り、仕上りが良くなかつた。レトルト処理を行なつたところNo.24, 25は問題はなかつたが、No.26, 27はフィルムが剥離してしまい、全面に錆が発生していた。

実施例 8

実施例2で使用したPET, PET/I, PBT/I, "サーリン"、および実施例4で使つたPBTを使つて、表7に示した配合比の組成物から厚さ50 μ の未延伸フィルムNo.28~30を作つた。フィルムのヤング率は高く、ブロッキングも非常に良好である。このフィルムをクロム酸処理鋼板に260°Cでラミネートした後、缶を作つた。製缶加工性はいずれも良く、缶内外面のスリ傷もなく、スクラッチ性が良かつた。レトルト処理を行なつたところ接着力についてはNo.28, 30共に問題なく、No.29は若干缶上部に剥離のある缶も見られたが、実用上問題とならない部分であつた。発錆性についてもいずれも合格であつた。

表 6

フィルム No.	配 合 比 wt% *9				ヤング率		マサツ係数 静/動	製 缶 加工性	レトルト処理後 *10	
	PET	PBT	PET/I	PBT/I	MD	TD			接着力	発錆部
24	30	0	30	20	151	147	0.37/0.30	○	○	○
25	0	30	30	20	150	148	0.35/0.28	○	○	○
<比較例>										
26	45	0	20	15	155	150	0.37/0.29	△	×	×
27	0	35	15	30	150	145	0.33/0.25	△	×	×

* 9 "サーリン" 20 wt%

* 10 まぐろ醤油味付

17

18

表 7

フィルム μ	配 合 比 wt%					ヤ ン グ 率		ブロッキング kg/12cm ²	製 缶 加工性	レトルト処理後*11	
	PET	PET/I	PBT	PBT/I	“サーリン”	MD	TD			接着力	発錆部
28	30	40	0	0	30	151	148	0.1	○	○	○
29	30	35	15	0	20	156	153	0.05	○	○~△	○
30	30	35	0	15	20	148	142	0.1	○	△	○

*11 まぐろ醤油味付

実施例 9

表8に示した配合比の樹脂組成物から、厚さ20μの未延伸フィルムを作り、これを厚さ0.35mmのアルミ板に280°Cで接着し、通常の方法で直径53mmのイージーオープン型缶蓋を作成してこれを評価した。その結果、本発明のNo.3は、製蓋性、イ
15
ージーオープン性共に良好であつた。

10

表 8

サンプル %	配 合 比 (wt%)			製蓋性	イージ オープ ン 性
	PET / I	PBT / I	“サーリ ン”		
3	60	40	20	○	○
<比較例> 4	0	80	20	×	×
31	25	75	0	×	×

但し、PET/I、PBT/I、“サーリン”は実
20 施例1に同じ。